

溶融酸化物の熱力学的性質と 製・精錬プロセスにおける役割

東京大学生産技術研究所

坂元 基紘, 康 榮祚, 森田 一樹

Thermodynamic properties of molten oxide and its role in iron- and steelmaking processes

Motohiro Sakamoto, Youngjo Kang, Kazuki Morita

Institute of Industrial Science, The Univ. of Tokyo

1. はじめに

溶融酸化物は、金属精錬プロセスの多くの場面で利用されており、一般にはスラグ、フラックスと言われている。前者は過去には鉍滓とも言われ、鉍石から金属元素を抽出した後の脈石成分と添加剤からなるもの、または添加した融剤に溶融金属から酸化排出された不純物などが溶け込んだものをさし、金属製精錬における副産物である。後者は溶融金属の精製や潤滑のために添加する融剤であり、精製プロセスでは諸反応を伴いスラグとして排出される。

溶融スラグによる精錬プロセスでは、金属相とスラグ相間の化学ポテンシャル差を駆動力として、溶融金属中の不純物元素がスラグ相中に除去される。その除去の限界はスラグ相中と溶融金属中の不純物の化学ポテンシャルが等しく

なった状態、すなわちスラグと金属が平衡に達した状態であり、スラグによる精錬効果を定量的に予測し、プロセス設計を行うためには溶融スラグの熱力学的性質は極めて重要な要素となる。工業的には分配比（溶融スラグと溶融金属間の不純物濃度の比）の高いスラグが望まれているが、分配比は、スラグ組成や操作条件（温度、雰囲気）により著しく影響を受ける。

一方、製鋼プロセスには、底の開いた長い鑄型に溶鋼を注ぎ凝固させ、底部から連続的に引き出して鑄片を得る連続鑄造と呼ばれる工程がある。鑄型－溶鋼間の潤滑の向上、さらには溶鋼から均一に抜熱することを目的として、鑄型－溶鋼間にモールドフラックスと呼ばれる溶融酸（フッ）化物を供給し、高品質の鋼を製造している。

このように、金属精錬では溶融酸化物は非常に重要な役割を担っており、そのため様々な組成での溶融酸化物の熱力学的性質および諸物性の研究・測定が行われている。本稿では、これらの溶融酸化物の性質および鉄鋼製錬における

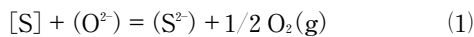
〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1
TEL 03-5452-6327
FAX 03-5452-6329
E-mail: kzmorita@iis.u-tokyo.ac.jp

役割について簡単に紹介する。

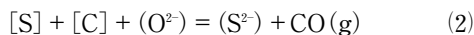
2. 溶融酸化物を用いた金属中不純物の除去

鉄鋼製錬では、まず高炉と呼ばれる大型の反応容器内で、原料である鉄鉱石をコークスで還元し、溶銑と呼ばれる炭素が飽和した溶銑を得ている。この溶銑中には炭素以外に、原料中に含まれていたイオウ、リン、珪素などの不純物が混入し、これらが最終製品に入り込むと鋼の諸性質を著しく低下させるため、多くの不純物元素は以降のスラグを用いた精錬プロセスにより除去されている。

ここでは、代表的な不純物であるイオウとリンについて考えてみる。溶融金属中のイオウ [S] は高酸素分圧下では硫酸イオン SO_4^{2-} に酸化されることもあるが、鉄鋼精錬プロセスのような高温低酸素分圧下では、(1)式のように、溶融酸化物中の酸化物イオン (O^{2-}) との反応で還元し、硫化物イオン (S^{2-}) として溶融酸化物中に除去される。

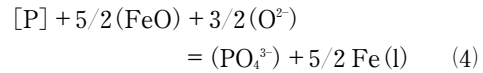
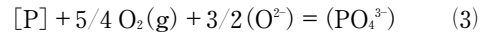


酸素分圧を下げ、溶融酸化物の O^{2-} イオンの遊離しやすさ (O^{2-} イオンの活量)、すなわち塩基度を大きくすると反応が促進することが解る。実際には、溶銑中の炭素との反応で CO ガスを生成する(2)式のような反応が起きている。

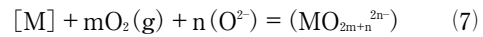
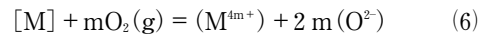
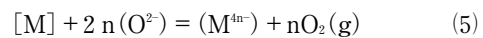


一方、溶鋼あるいは溶銑中のリン [P] は溶融酸化物中にはリン酸イオン (PO_4^{3-}) として(3)式のように除去され、高酸素分圧下で高塩基度であることがリンを除去するための条件であることが解る。また、実際の精錬では溶融スラグ中の FeO が酸化剤として作用し、(4)式の反応が起きると考えられ、鋼の脱リン促進には塩基度とともに FeO の活量が高いことが重要で

ある。



以上のように、精錬プロセスにおける元素 M のスラグ-メタル間での分配平衡は一般に(5)~(7)式の機構に分類される。



(5)式では M はスラグ中に還元除去されるのに対し、(6)、(7)式では M は酸化除去されるため、前者ではより還元性の雰囲気、後者ではより酸化性の雰囲気が除去反応を促進する。また、(5)式、(7)式では塩基性にするほど、(6)式では酸性にするほど除去反応は進行する。以上のように、元素 M の平衡分配比の支配因子は酸素分圧とスラグの塩基度、(およびスラグ中での M を含むイオンの活量係数) である。また温度も大きな支配因子であり、還元反応が吸熱、酸化反応が発熱であることから、高温にすると(5)式の反応が、低温では(6)式の反応が熱力学的に進行しやすい条件である。

なお、精錬能の高いスラグ組成は一般に高塩基性、すなわち網目修飾酸化物濃度が高いため、急冷してもガラス化しない場合が多く、不純物の溶融スラグ中での形態を確認することが難しく、不純物のスラグ-メタル分配比の変化などから類推している場合が多い。例えば、スラグ中でリン酸イオンは上述のように (PO_4^{3-}) として存在していると考えられているが、Tagaya ら¹⁾は $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$ 系溶融スラグと炭素飽和溶銑間のリンの分配比を広範なリン濃度で測定した結果、図1のような関係が得られ、スラグ中のリン濃度が 2 mass% 以下では、前述の(3)式に示すように (PO_4^{3-}) の構造をと

るのに対して、2 mass%以上では(8)式に表されるように (P₂O₇⁴⁻) の構造をとると推定している。しかし、熱力学的性質からの推定であり、直接測定された例はない。

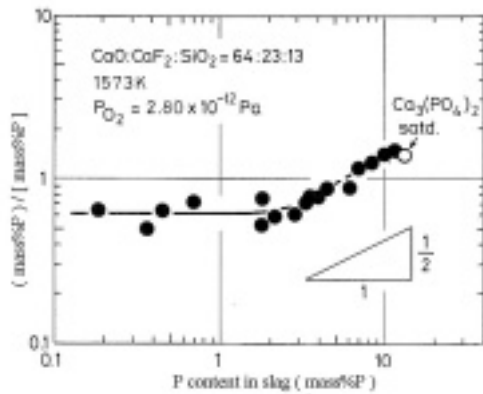
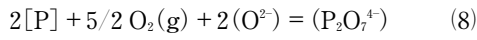


図1 CaO および 3 CaO・SiO₂ 飽和 CaO-CaF₂-SiO₂ 系スラグと炭素飽和溶鉄間のリンの分配比

3. 溶融酸化物の精錬能と塩基度

ここでは、溶融酸化物をイオン融体として構造的に考えてみる。各種酸化物は、(9)式に示すように各酸化物中の陽イオンと酸素イオンとの間での親和力の強さ *I* により酸性や塩基性に分類される。各陽イオンの *I* の値を表1に示す。

$$I = \frac{2Z}{(r_c + r_o)^2} \quad (9)$$

(*Z*: 各種酸化物中の陽イオンの価電子数, *r_c*: 陽イオン半径, *r_o*: 酸素イオン半径 0.14 nm)

I が大きい陽イオンを持った酸化物は、溶融状態では酸素イオンとの親和力が強いため、網目構造、あるいは(10)式のように錯イオンを形成する。ネットワークフォーマーとして知られる酸性酸化物である。一方、*I* が小さい陽イオンを持った酸化物は、溶融状態では酸素イオンと解離し単体の陽イオンとして存在しやすく、(11)式

表1 各陽イオンと酸素間の引力、配位数および結合の割合

イオン	陽イオン半径 nm	陽イオン- 酸素間引力: <i>I</i>	配位数	イオン結合の割合
K ⁺	0.133	0.27	6-12	84%
Na ⁺	0.095	0.36	6,8	82%
Ca ²⁺	0.099	0.70	7,8,9	79%
Mn ²⁺	0.080	0.83	-	63%
Fe ²⁺	0.075	0.87	-	51%
Mg ²⁺	0.065	0.95	6	73%
Fe ³⁺	0.060	1.50	-	47%
Al ³⁺	0.050	1.66	4,5,6	63%
B ³⁺	0.020	2.34	3,4	43%
Si ⁴⁺	0.041	2.44	4,6	51%
P ⁵⁺	0.034	3.30	-	39%

のように融液中に酸素イオン供給する。いわゆるネットワークモディファイアー、塩基性酸化物である。酸性酸化物には SiO₂ や B₂O₃, P₂O₅ などがあり、塩基性酸化物には Na₂O や CaO などのアルカリ金属、アルカリ土類金属酸化物などがある。また、塩基性酸化物には酸性酸化物として働き、酸性酸化物には塩基性酸化物として働く Al₂O₃, Fe₂O₃ などの両性酸化物がある。



上記のような単体の酸化物ではなく、それらが種々の割合で混じり合った溶融酸化物の場合、酸・塩基の強さを評価するために「塩基度」という概念を導入する。塩基度は、溶融酸化物の熱力学的性質、熱物性そして構造などに大きく係わっている。酸化物イオンの活量を用いて log *a*_{O²⁻} のように表すことができるが、測定に困難を伴う「イオンの活量」という変数が必要になるため、塩基度の普遍的な値を測定できない。そこで、実用面では(12)式のように、塩基度の指標が提案されている。

$$\begin{aligned} \text{塩基度} &= \frac{\sum (W_i)_B}{\sum (W_i)_A} \\ &= \frac{\text{塩基性成分量の総和}}{\text{酸性成分量の総和}} \quad (12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{塩基度} &= \frac{(\%CaO)}{(\%SiO_2)} \\ \text{または} & \frac{(\%CaO) + (\%MgO)}{(\%SiO_2) + (\%Al_2O_3)} \quad (13) \end{aligned}$$

特に、CaOを精錬剤として用いられる鉄鋼精錬では(13)式が主に用いられ、スラグの不純物除去能力を半定量的に評価されている。また、モールドフラックスの粘性や熱伝導度などの諸物性との相間も強く、溶融酸化物の構造的キーパラメーターと言ってもよい。

溶融酸化物の塩基度は、材料製造プロセスの高効率化・高度化を図るための一つの指針として用いられ、鉄鋼精錬などでは溶鉄から硫黄やリンなどの不純物を除去、また溶融スラグ、フラックスの塩基度の指標にしばしば、溶融酸化物を分子性の溶液として扱ったCaO/SiO₂などのパラメータが用いられる。組成との関連性が明確であるため取り扱いには便利であるが、物理化学的な意味ははっきりしない。一方、スラグをイオン性融体として取り扱い、よりの確な指標として遷移金属イオンのレドックス平衡や光学的塩基度などを用いて表す試みもなされている。

4. 溶融酸化物の熱伝導度

前述のように溶融酸化物はマテリアル生産プロセスの様々な場面で利用されており、その高温物性がプロセスにもたらす影響は非常に重要である。その重要なパラメータの一つに熱伝導度があり、高温プロセスの熱・エネルギー解析、特に近年ではシミュレーションによる物質・熱移動現象の予測に必要とされている。

製・精錬プロセスでは、種々の熱移動現象が関わっている。例えば、溶鋼の連続 castingの際には移動する溶鋼の潤滑性を図るため、図2²⁾に

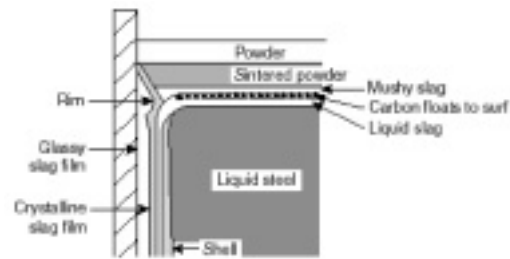


図2 連続 castingにおける溶鋼、鋳型とモールドフラックス

示すようにモールドフラックスが鋳型と溶鋼の間に添加されるが、熱移動現象は溶鋼の凝固挙動や製品の表面性質にも大きく影響を及ぼしており、適切な制御のためにはモールドフラックスの熱伝導度を把握する必要がある。一方、高温の溶融状態で大量に排出されるスラグの顕熱の効率的な回収・有効利用技術も注目されており、まだ開発段階であるが、その設計には溶融スラグの熱伝導度をはじめとする諸物性が必須である。

これらの溶融酸化物は多くの場合SiO₂が含まれており、溶融状態でもSiO₄⁺四面体の単位構造を保ち、塩基度の低い組成ではSi-Oネットワーク構造が形成されている。この構造は溶融スラグの高温物性に大きく影響を及ぼしており、粘性との相関はよく知られるところであるが、熱伝導度とスラグの塩基度にも明確な相関がある。すなわち、塩基度が高い場合、溶融状態で解離した酸化物イオンO²⁻によりSi-Oのネットワーク構造が切断され、フォノン伝導による熱伝導が阻害される。図3³⁻⁵⁾に溶融酸化物の熱伝導度と、NBO/T、SiO₄⁺四面体の非架橋酸素の数、の関係を示すが、非架橋酸素数の増加に伴い、熱伝導が低下することがわかる。

これまで、溶融酸化物の熱伝導度測定には様々な方法が試みられてきたが、溶融状態では伝導のほかにも対流や輻射による伝熱が起りやすく、その影響が系統的な熱伝導度の測定や精度の高いデータベースの確立を阻害してきた。溶融酸化物の熱伝導度測定法は定常法と非定常

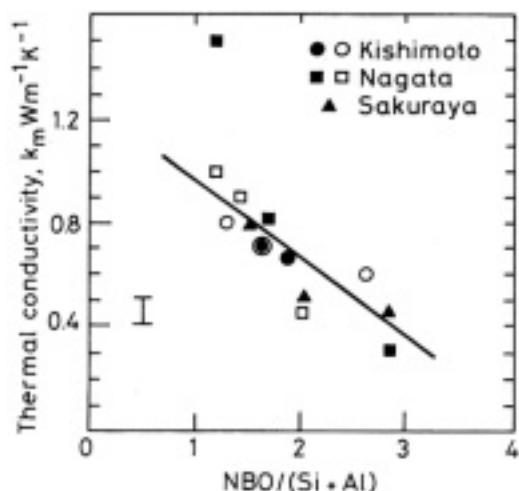


図3 融点におけるケイ酸塩系溶融酸化物の熱伝導度と NBO/T との関係(白: Na₂O-SiO₂系, 黒: CaO-Al₂O₃-SiO₂系)

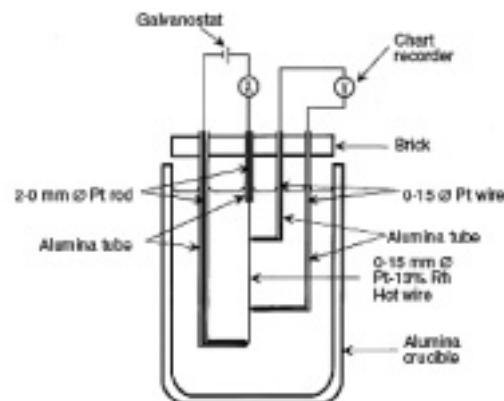


図4 細線加熱法の測定装置

法の2種類に大きく分けることができる。定常法は、一定の熱源から熱を供給されている試料が定常状態にある際、試料内の温度分布より熱伝導度を求める方法であるが、測定時間が数時間と長く、対流や輻射の影響を受けやすい点が問題である。一方、試料(または测温部)の温度を時間とともに測定する非定常法は、非常に短時間で測定が可能であるため、対流の影響を抑制できる方法であり、代表的なものにレーザーフラッシュ法⁵⁻⁷⁾や細線加熱法がある。著者らが採用する細線加熱法は、図4で示すように試料中に挿入した白金細線に一定電流を供給しながら、細線の温度の経時変化を測定するものであり、対流や輻射の影響を最小限に抑えられる。

これまで細線加熱法による溶融ケイ酸塩の熱伝導度測定が数多く行われ、中でも、アルカリケイ酸塩2元系融体の報告例が比較的多い。図5^{3,4,8,9)}に示すように、塩基度の低い組成の方が高い熱伝導度をもつことがわかる。また、固体~完全融体の広範な温度域で熱伝導度が測定され、同一組成の融体の熱伝導度は絶対温度の逆数と比例関係にある。¹⁰⁾

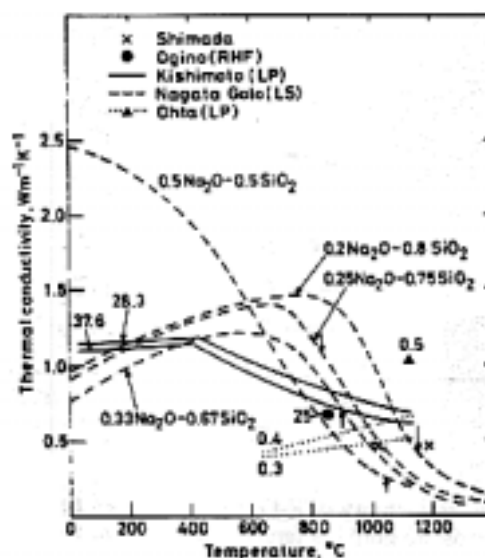


図5 Na₂O-SiO₂系融体の熱伝導度の温度依存性

一方、CaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグについては、近年、著者らは溶融状態での熱伝導度測定を行い、¹¹⁾図6, 7に示すように、広い液相領域での測定結果から塩基度の高い組成では高い熱伝導度を示すことを明らかにしている。また、液相線温度以上では熱伝導度は絶対温度との逆比例関係から離れており、温度によりシリケート融体の構造が変化(高温で共有結合性が低下)するためと推察している。

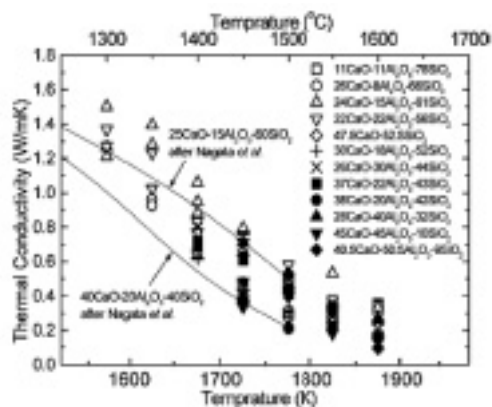


図6 CaO-Al₂O₃-SiO₂系融体の熱伝導度の温度依存性

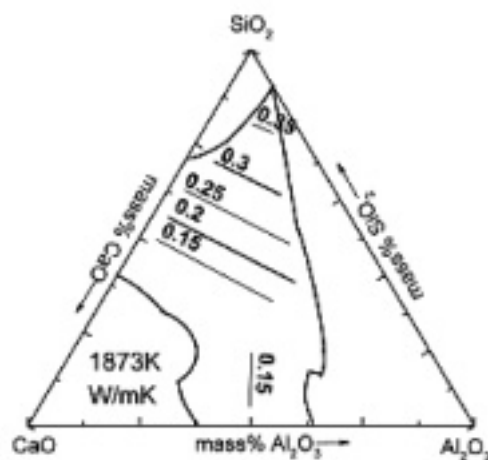


図7 1873KにおけるCaO-Al₂O₃-SiO₂系融体の熱伝導度

5. おわりに

以上のように溶融酸化物は金属の精錬・鋳造に広く用いられており、その熱力学的性質や熱伝導度の理解はこれらのプロセスの制御に大きな役割を果たしている。今後は溶融酸化物のより精度の高い熱力学的性質や熱物性データを蓄積することで、実操業の最適化をもたらすものと期待される。一方、溶融酸化物の諸物性と融体構造の関係においてはまだ解明されていない点も多く、さらなる研究で体系的理解を深めていきたい。

参考文献

1) A. Tagaya, H. Chiba, F. Tsukihashi and N. Sano: *Metall. Trans. B* 22 B (1991), 499
 2) R. Taylor and K. C. Mills: *Iron. Steelmaking*, 15(1988), n. 4, p. 187

3) M. Kishimoto, M. Meada, K. Mori and Y. Kawai: *Proceedings of 2nd International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, Lake Tahoe, NV, 1984*, p. 891
 4) K. Nagata and K. S. Goto: *Proceedings of 2nd International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, Lake Tahoe, NV, 1984*, p. 875
 5) 桜谷敏和, 江見俊彦, 太田弘道, 早稲田嘉夫: *日本金属学会誌*, 46 (1982), n. 12, p. 1131
 6) R. Eriksson and S. Seetharaman: *Metall. Mater. Trans. B*, 35 B (2004), p. 461
 7) N. S. Srinivasan, X. G. Xiao and S. Seetharaman.: *J. Appl. Phys.*, 75 (1994), n. 5, p. 2325
 8) 荻野和巳, 西脇 醇, 山本恭嗣: *鐵と鋼 (日本鐵鋼協會々誌)*, 65 (1979), n. 11, p. S 683
 9) H. Ohta, Y. Waseda and Y. Shiraishi.: *Proceedings of 2nd International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, Lake Tahoe, NV, 1984*, p. 866
 10) 永田和宏, 林幸: *CAMP ISIJ*, 16 (2003), p. 873
 11) Y. Kang and K. Morita: *ISIJ Int.*, Vol. 46 (2006), n. 3, p. 420